

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120649

(43)Date of publication of application : 22.09.1981

(51)Int.Cl.

C07C 87/64  
C07C121/48  
// H01B 1/12  
H01L 35/24

(21)Application number : 55-022958

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.02.1980

(72)Inventor : MISUMI SOICHI  
SAKATA YOSHIMITSU  
NATSUME FUMITSUGU  
ENOKI TOSHIAKI

## (54) 2,7-BIS DIALKYLAMINO PYRENE-TETRACYANOQUINODIMETHAN COMPLEX

(57)Abstract:

NEW MATERIAL:The titled complex expressed by the formula (R is alkyl).

USE: An electrically conductive material and a material for a heat-sensitive sensor, etc.

PROCESS: A hot tetracyanoquinodimethan solution in acetonitrile is dropped to a hot solution of 2,7-bis(dimethylamino)pyrene in acetonitrile, and the deposited precipitate is filtered. The resultant precipitate is then washed with acetonitrile to afford the complex of the formula.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 일본공개특허공보 소56-120649호

[첨부그림 1]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-120649

|                         |      |         |                       |
|-------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | ⑬ 公開 昭和56年(1981)9月22日 |
| C 07 C 87/64            |      | 7118-4H |                       |
| 121/48                  |      | 7731-4H | 発明の数 1                |
| // H 01 B 1/12          |      | 6730-5E | 審査請求 未請求              |
| H 01 L 35/24            |      | 6603-5F |                       |

(全 3 頁)

⑭ 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレン-4-  
トラシアノキノジメタン錯体

⑯ 発明者 夏目文嗣  
和歌山市西小二里三丁目2番21号

⑰ 特 願 昭55-22958

⑱ 発明者 榎敏明

⑲ 出 願 昭55(1980)2月26日

岡崎市明大寺町字坂下11番地72

⑳ 発明者 三角荘一

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

豊中市緑丘一丁目18番3号

東京都千代田区丸の内2丁目5

㉒ 発明者 坂田祥光

番2号

吹田市桃山台一丁目1番

㉓ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

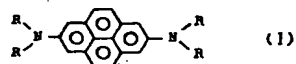
## 明 細 書

## 1 発明の名称

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレン-4-  
トラシアノキノジメタン錯体

## 2 特許請求の範囲

## (1) 一般式(I)



(式中 R はアルキル基を表わす)

で示される 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)  
ピレンとテトラシアノキノジメタンとの 1:1  
錯体

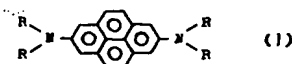
## 3 発明の詳細な説明

本発明は 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピ  
レンとテトラシアノキノジメタンとの 1:1 錯  
体に関するものである。

近年、テトラシアノキノジメタン(以下 TCNQ  
という)をアクセプターとする電荷移動錯体が  
高い電導性を示すことが見出され、各種のドナ

ーとの組合せによる TCNQ 錯体の研究がなされ  
ているが、その多くは、比抵抗が濃度の低下と  
共に増加する、いわゆる半導体的挙動を示すも  
のである。

本発明者等は、TCNQ 錯体に通した各種ドナ  
ーについて検討を行ない、2,7-ビス(ジアル  
キルアミノ)ピレンと TCNQ との 1:1 錯体が、  
他の多くの錯体と異なり、比抵抗が濃度の低下  
と共に減少する、いわゆる金属的有機化合物の  
性質を示すことを見出し、本発明に到達した。  
すなわち、本発明の発明は、一般式(I)



(式中、R はアルキル基を表わす)

で示される、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)  
ピレンと TCNQ との 1:1 錯体である。

一般式(I)における R (アルキル基)としては、  
例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の  
低級アルキル基が挙げられる。

[첨부그림 2]

本発明のTCNQ錯体は、抵抗値がかなり低く、  
又、例えば2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレ  
ン-TCNQ錯体では、類似化合物のナトラメチ  
ル-1-フェニレンジアミンや1,4-ジアミノ  
ピレンのTCNQとの錯体が、温度低下と共に比  
抵抗が増加するものと異なり、温度低下と共に  
比抵抗の値は低下し、いわゆる金属的有機化合  
物の挙動を示す。

従つて、本発明のTCNQ錯体は、導電材料や  
感熱センサー等の材料としてきわめて有用であ  
る。

本発明のTCNQ錯体は、通常のTCNQ錯体の  
製造方法により製造することができる。

例えば、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピ  
レンのアセトニトリル溶液とTCNQのアセト  
ニトリル溶液を混合することにより、錯体の結晶  
が生成する。

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレンは新  
規な化合物であり、例えば参考例に記載した方  
法により製造できる。

量707mg(定量的)

5,13-ジアジカルボニル-〔2.2〕メタシクロフ  
アン645mg(2.05mmol)を加熱還  
流している無水ベンゼン15mlに加え、4時間  
煮流す。冷却後、塩酸5mlを加え、1時間  
加熱還流する。ベンゼンを留去し、析出する褐  
色固体をろ別し、ろ液に水酸化ナトリウムを加  
えてアルカリ性とし、析出する沈殿をろ別水洗  
すると5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフ  
アン213mg(収率44%)が得られた。

5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン

NMRスペクトル(CDC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) $\delta$ : 6.40(s, J=1.5Hz, 4H)  
4.06(t, J=1.5Hz, 2H), 3.2(br.s,  
4H), 2.9/2.08(AB, J=7.5Hz, 4H)ppm

参考例2 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレンの製造

5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン  
36mg(0.15mmol)をリン酸トリメチル/  
mlととし、窒素気流下約120℃で10時間  
煮流し、冷却後水酸化ナトリウム3gの水(3

特開昭56-120649(2)

参考例1 5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン  
の製造

5,13-ジホルミル-〔2.2〕メタシクロフ  
アン1.202g(4.55mmol)をアセトン80  
mlに溶解し、三酸化クロム2gの硫酸(無水酸  
2.2ml+水10ml)溶液を氷冷下に滴下し、滴  
下終了後室温で7時間攪拌した。水を加えて生  
成する沈殿をろ取、水洗した。5,13-ジカル  
ボキシ-〔2.2〕メタシクロフアン1.310g  
(収率97%)が得られた。

5,13-ジカルボキシ-〔2.2〕メタシクロフアン

IRスペクトル: 1670cm<sup>-1</sup>(C=O)

5,13-ジカルボキシ-〔2.2〕メタシクロフ  
アン667mg(2.25mmol)をチオニクロ  
リド20mlと混合し、4時間加熱還流し、減圧  
下チオニクロリドを留去する。ナトラヒドロ  
フラン20mlを加え、氷冷下ナトリウムアジ  
ド0.35gの水(5ml)溶液を滴下し、1時間攪  
拌する。水を加えると5,13-ジアジカルボ  
ニル-〔2.2〕メタシクロフアンが沈殿する。収

率)溶液を加え、80~100℃で1時間攪拌  
する。ベンゼンで抽出し、ベンゼン層を水洗、  
無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ベンゼンを留  
去後、アルミナシリカカラム(溶媒ベンゼン)  
でろ過し、ベンゼンを留去し、エタノールから  
再結晶すると2,7-ビス(ジメチルアミノ)-  
4,5,9,10-テトラヒドロピレン23mg(収率  
50%)が得られた。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-テトラヒドロピレン

NMRスペクトル(CDC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) $\delta$ : 6.54(s, 4H), 2.64(s,  
4H), 2.97(s, 12H)ppm

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-  
テトラヒドロピレン15mgと5%パラジウム  
-活性炭0.05gを、テカリン3ml中、窒素気  
流下、10時間加熱還流する。ベンゼンを加え、  
パラジウム-活性炭をろ別し、ろ液から4規定  
塩酸で抽出し、塩酸相を水酸化ナトリウムでア  
ルカリ性にし、塩化メチレンで抽出する。塩化  
メチレン相を水洗し、無水硫酸マグネシウムで  
乾燥し、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロ

| 温度 ( $^{\circ}\text{K}$ ) | 比抵抗 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 84                        | 131.6                               |
| 99                        | 135.4                               |
| 110                       | 137.5                               |
| 122                       | 140.8                               |
| 132                       | 142.5                               |
| 146                       | 143.5                               |
| 159                       | 147.3                               |
| 170                       | 150.3                               |
| 182                       | 152.7                               |
| 195                       | 155.0                               |
| 209                       | 157.0                               |
| 220                       | 160.5                               |
| 233                       | 161.9                               |
| 246                       | 160.4                               |
| 260                       | 160.7                               |
| 272                       | 161.5                               |